

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-102761
(P2003-102761A)

(43) 公開日 平成15年4月8日(2003.4.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 F 7/08	3 3 4	A 6 1 F 7/08	3 3 4 X 4 C 0 9 9
C 0 9 K 5/16		C 0 9 K 5/00	3 3 4 R J

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-304270(P2001-304270)

(22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 松井 邦夫

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 熊本 吉晃

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発熱成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発熱成形体に含有させる電解質量及び発熱成形体の含水率を容易に制御することができるとともに製造工程における被酸化性金属の酸化を極力抑えることができ、良好な発熱特性を有する発熱成形体を得ることができる発熱成形体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物及び水を含む原料組成物から抄紙工程で中間成形体を抄紙した後に、該中間成形体に電解質を含有させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物及び水を含む原料組成物から抄紙工程中に中間成形体を抄紙した後に、該中間成形体に電解質を含有させることを特徴とする発熱成形体の製造方法。

【請求項2】 前記中間成形体を抄紙した後前記電解質を含有させる前に該中間成形体を乾燥させる乾燥工程を具備している請求項1記載の発熱成形体の製造方法。

【請求項3】 前記中間成形体に、前記電解質の電解液を含浸させる請求項1又は2記載の発熱成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、空気中の酸素と被酸化性金属粉末との酸化反応に伴う発熱を利用した発熱成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】空気中の酸素と被酸化性金属粉末との酸化反応に伴う発熱を利用した発熱成形体の製造方法に関する従来技術としては、例えば、特開平1-201253号公報に記載の技術が知られている。この技術は、水に繊維状物質を懸濁させ、これに鉄粉等の被酸化性金属、保水剤として活性炭、反応助剤として電解質等を加えて原料スラリーとし、該原料スラリーから抄紙して吸引脱水後、プレス加工によって含水率が5～65wt%のシート状に脱水成形して発熱成形体を製造するようにしたものである。

【0003】ところで、上述の従来技術では、原料スラリーに予め電解質が添加されているため、その後に抄紙、脱水成形して得られる成形体中に含まれる電解質の量を制御することは困難であった。また、原料スラリーに反応助剤である電解質が添加されているため、抄紙後の脱水成形時には既に被酸化性金属の酸化が始まることとなり、この酸化反応を抑えるために、不活性ガス雰囲気で行わなければならない等、製造設備が複雑にならざるを得なかった。

【0004】一方、特開平3-152894号公報には、繊維が不規則に積層された多数の空隙を有するシート状の支持体上に被酸化性金属粉末を散布した後、該支持体に振動を与えて該被酸化性金属粉末を支持体内部に保持させたシート状の構造体を作製し、該構造体に、活性炭を懸濁させた電解質溶液を含浸させて発熱体とする技術が開示されている。

【0005】しかしながら、この技術では、前記構造体に含浸させる電解質溶液に活性炭を懸濁させているため、当該活性炭が構造体内部まで入りきれず、得られた発熱体において被酸化性金属粉末、活性炭及び繊維が不均一に分散された状態となる。このため、得られる発熱体が良好な発熱特性を有するものではなかった。

【0006】従って、本発明の目的は、発熱成形体を含

有させる電解質量を容易に制御することができるとともに製造工程中における被酸化性金属の酸化を極力抑えることができ、良好な発熱特性の発熱成形体を得ることができる発熱成形体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物及び水を含む原料組成物から抄紙工程中に中間成形体を抄紙した後に、該中間成形体に電解質を含有させることを特徴とする発熱成形体の製造方法を提供することにより、前記目的を達成したものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。

【0009】本発明においては、先ず、少なくとも被酸化性金属粉末、保水剤、繊維状物及び水を含む原料組成物から抄紙工程中に中間成形体を抄紙し成形する。

【0010】前記原料組成物に含まれる前記被酸化性金属粉末には、従来から発熱成形体に用いられている被酸化性金属粉末を特に制限無く用いることができる、該被酸化性金属粉末としては、例えば、鉄粉、アルミニウム粉、亜鉛粉、マンガン粉、マグネシウム粉、カルシウム粉等が挙げられ、これらの中でも取り扱い性、安全性、製造コストの点から鉄粉が好ましく用いられる。該被酸化性金属粉末には、繊維状物への定着性、反応のコントロールが良好なことから粒径（以下、粒径というときには、粉末の形態における最大長さをいう。）が0.1～300μmのものをを用いることが好ましく、粒径が0.1～150μmものを50重量%以上含有するものをを用いることがより好ましい。

【0011】水を除いた前記原料組成物中の前記被酸化性金属粉末の配合量は、10～90重量%であることが好ましく、30～80重量%であることがより好ましい。10重量%未満であると、得られる発熱成形体の温度上昇が実質的に得られない場合があり、90重量%を超えると、粉末の脱落が発生したり、得られる成形体の通気性が損なわれる場合がある。

【0012】前記原料組成物に含まれる前記保水剤としては、従来から発熱成形体に用いられている保水剤を特に制限無く用いることができる。該保水剤は、水分保持剤として働く他に、被酸化性金属粉末への酸素保持/供給剤としての機能も有している。該保水剤としては、例えば、活性炭（椰子殻炭、木炭粉、厩青炭、泥炭、亜炭）、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、ゼオライト、バーライト、パーミキュライト、シリカ等が挙げられ、これらの中でも保水能、酸素供給能、触媒能を有する点から活性炭が好ましく用いられる。該保水剤には、被酸化性金属粉末との有効な接触状態を形成できる点から粒径が0.1～500μmのものをを用いることが好ましく、0.1～200μmのものを50重量%

以上含有するものを用いることがより好ましい。

【0013】水を除いた前記原料組成物中の前記保水剤の配合量は、0.5～60重量%であることが好ましく、1～50重量%であることがより好ましい。0.5重量%未満であると、反応を持続するために必要な水分を蓄積できない場合があり、60重量%を超えると、得られる発熱成形体の発熱量に対する熱容量が大きくなり、発熱温度上昇が小さくなる場合がある。

【0014】前記原料組成物に含まれる前記繊維状物には、天然、合成の繊維状物を特に制限無く用いることができる。該繊維状物としては、例えば、天然繊維状物としては植物繊維（コットン、カボック、木材パルプ、非木材パルプ、落花生たんばく繊維、とうもろこしたんばく繊維、大豆たんばく繊維、マンナン繊維、ゴム繊維、麻、マニラ麻、サイザル麻、ニュージーランド麻、羅布麻、椰子、いぐさ、麦わら等）、動物繊維（羊毛、やぎ毛、モヘア、カシミア、アルカバ、アンゴラ、キャメル、ビキューナ、シルク、羽毛、ダウン、フェザー、アルギン繊維、キチン繊維、ガゼイン繊維等）、鉱物繊維（石棉等）が挙げられ、合成繊維状物としては、例えば、半合成繊維（アセテート、トリアセテート、酸化アセテート、プロミックス、塩化ゴム、塩酸ゴム等）、合成高分子繊維（ナイロン、アラミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアクリロニトリル、アクリル、ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン、レーヨン、ビスコースレーヨン、キュブラ等）、金属繊維、炭素繊維、ガラス繊維等が挙げられる。また、これらの回収再利用品を用いることもできる。そして、これらの中でも、前記原料組成物に含まれる粉末との定着性、得られる発熱成形体の柔軟性、空隙の存在からくる酸素透過性、製造コスト等の点から、木材パルプ、コットン、ポリエステルが好ましく用いられる。該繊維状物には、平均繊維長が0.1～50mmのものをを用いることが好ましく、0.2～20mmのものをを用いることがより好ましい。繊維長が短すぎると得られる発熱成形体の強度が十分に確保できない場合があり、繊維長が長すぎると水分中での分散性が低下して均一な肉厚の発熱成形体得られない場合がある。

【0015】水を除いた前記原料組成物中の前記繊維状物の配合量は、2～80重量%であることが好ましく、5～50重量%であることがより好ましい。2重量%未満であると、前記原料組成物に含まれる被酸化性粉末等の他の成分を保持できなくなり、脱落を起こす場合があり、80重量%を超えると、得られる発熱成形体の発熱量に対する熱容量が大きくなり、温度上昇が小さくなる場合がある。

【0016】本発明においては、上述のように、前記原料組成物内に酸化助剤となる電解質が含まれていないの

で、懸濁液中でのイオン濃度が低くなることによって、当該原料組成物中における被酸化性金属粉末の分散性が良好となる。そして、スラリー調製工程において被酸化性金属粉末と繊維状物とを実質的に接触させることにより、繊維状物の表面に被酸化性金属粉末が均一に定着され、得られる発熱成形体の発熱特性が向上する。

【0017】本発明においては、前記被酸化性金属、前記繊維状物、前記保水剤に加えて、前記原料組成物に、サイズ剤、着色剤、紙力増強剤、歩留向上剤、填料、増粘剤、pHコントロール剤、高粘剤等の紙の抄造の際に通常用いられる添加物を特に制限無く添加することができる。該原料組成物中の該添加物の配合量は、添加する添加物に応じて適宜設定することができる。

【0018】次に、前記原料組成物を抄紙して所定の形態の中間成形体を成形する。中間成形体の抄紙方法は、シート状、立体形状等の各種形態の成形体の抄紙に用いられる従来の抄紙方法を特に制限無く用いることができる。該抄紙方法としては、例えば、中間成形体をシート状とする場合には、連続抄紙式である円網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などを用いた抄紙方法、バッチ方式の抄紙方法である手漉法等が挙げられ、中間成形体を立体形状とする場合には、例えば、特許3155522号公報（第2頁4段17行～第4頁8段23行）に記載のいわゆる注入法、例えば、特許3155503号公報（第2頁4段4行～第4頁7段6行）に記載のいわゆるコア抄紙法、例えば、特許3072088号公報（第2頁4段4行～第3頁5段43行）に記載のいわゆる水中貼り合わせ法）等が挙げられる。また、抄紙工程においては、成形体の表面にさらに前記繊維状物を渡き合わせることもできる。

【0019】中間成形体は、抄紙後における形態を保つ（保形性）点や、機械的な強度を維持する点から、好ましくは含水率（重量含水率、以下同じ。）が70%以下、より好ましくは60%以下となるまで脱水させることが好ましい。中間成形体の脱水方法は、当該中間成形体の形態や抄紙方法に応じて適宜選択することができる。該脱水方法としては、例えば、該中間成形体がシート状の成形体の場合には、吸引による脱水のほか、加圧空気を吹き付けて脱水する方法、加圧ロールや加圧板で加圧して脱水する方法等が挙げられ、また、該中間成形体が抄紙型を用いて得られる成形体の場合には、抄紙型内に抄紙された中間成形体に加圧空気を吹き付けて脱水する方法、抄紙型内に抄紙された中間成形体を抄紙型の内面に押圧して脱水する方法等の脱水方法が挙げられる。

【0020】本発明においては、前記被酸化性金属粉末（酸化雰囲気下において加熱反応性を有する）を含有する中間成形体を、積極的に乾燥させて水分を分離することにより、短時間で所定の含水率に調整でき、製造工程中における被酸化性金属粉末の酸化を抑制でき、さらに

乾燥後の繊維状物への被酸化性金属粉末の担持力が高めて当該粉末の脱落を抑えることができる点から、前記中間成形体の抄紙後で後述する電解質を含有させる前（前述の脱水工程を含む場合には、脱水後）に該中間成形体を乾燥させることが好ましい。

【0021】また、乾燥工程における中間成形体の乾燥温度は、60℃～300℃であることが好ましく、80～250℃であることがより好ましい。中間成形体の乾燥温度が60℃未満であると、中間成形体の含水率を調整するのに時間がかかる場合があり、300℃を超えると、中間成形体の内部で急激に水分が気化して成形体の構造が破壊される場合がある。

【0022】乾燥後における中間成形体の含水率は、60%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。含水率が60%を超えると、ハンドリングが困難になったり、後に水分を調整する工程が必要となり、生産性が悪くなる。該中間成形体の乾燥方法は、中間成形体の形態、乾燥前の中間成形体の処理方法、乾燥前の含水率、乾燥後の含水率等に応じて適宜選択することができる。該乾燥方法としては、例えば、加熱構造体（発熱体）との接触、加熱空気や蒸気（過熱蒸気）の吹き付け、真空乾燥、電磁波加熱、通電加熱等の乾燥方法が挙げられる。また、前述の脱水方法と組み合わせると同時に実施することもできる。

【0023】本発明においては、中間成形体の成形は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、上述のように中間成形体に酸化助剤となる電解質を含有していないので、必要に応じて通常の空気雰囲気下で成形を行うこともできる。このため、製造設備を簡略化することができる。また、必要に応じて、トリミングを施したり、加工処理により形態を変更する等の加工を施すこともできる。

【0024】次に、抄紙工程で抄紙された前記中間成形体に電解質を含有させる。この電解質を含有させる工程は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。該中間成形体に含有させる電解質には、従来から発熱成形体に用いられているものを特に制限無く用いることができる。該電解質としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は重金属の硫酸塩、炭酸塩、塩化物若しくは水酸化物等が挙げられる。そしてこれらの中でも、導電性、化学的安定性、生産コストに優れる点から塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄（第1、第2）等の各種塩化物が好ましく用いられる。

【0025】該中間成形体へ該電解質を含有させる方法は、抄紙後における中間成形体の処理方法、含水率、形態等に応じて適宜設定することができる。該方法としては、例えば、前記中間成形体に、前記電解質の所定濃度の電解液を含浸させる方法、前記電解質の所定の粒径のものを固体のまま添加して中間成形体に含有させる方法

等が挙げられ、これらの中でも、中間成形体に電解質を均一に含有させることができる点、含水率の調整が同時に行える点から、所定濃度の電解液を含浸させる方法が好ましく用いられる。

【0026】上述のように前記電解質をその電解液で前記中間成形体に含浸させる場合、その含浸方法は、中間成形体の形態、含水率に応じて適宜選択することができる。該含浸方法には、該電解液を該中間成形体にスプレー塗工する方法、刷毛等で塗工する方法、該電解液に浸漬する方法、グラビアコート法、リバースコート法、ドクターブレード法等が挙げられ、これらの中でも、電解質を均一に分布でき、簡便で、設備コストも比較的少なく済む点からスプレー塗工する方法が好ましい。

【0027】上述のように中間成形体に電解質を含有させた後、必要に応じて含水率を調整、安定化させて発熱成形体とすることができる。そして必要に応じ、トリミング、積層化等を施し、所定の大きさに加工することができる。

【0028】このようにして得られた発熱成形体は、例えば、シート状の形態においては、厚さが0.1～10mm、坪量が100～5000g/cm²、発熱到達温度が30～150℃の良好な発熱成形体である。

【0029】このようにして得られた発熱成形体は、さらに、酸素透過性を有する被覆層で被覆することができる。該被覆層は、その全面に酸素透過性を有していてもよく、部分的に酸素透過性を有していてもよい。該被覆層には酸素透過性を有するものであれば特に制限なく用いることができる。該被覆層は、例えば、紙、不織布、多微孔質膜、微細な孔を設けた樹脂フィルム等を積層して設けることができ、また、合成樹脂塗料やエマルジョン塗料等を発熱成形体に含浸させて設けることもできる。得られた発熱成形体は、使用するまでに酸素と接触するのを避けるため、非酸素透過、非水分透過性の包装袋等に収容されて提供される。

【0030】以上説明したように、本実施形態の発熱成形体の製造方法によれば、発熱成形体に含有させる電解質量及び発熱成形体の含水率を容易に制御できるとともに製造工程における被酸化性金属の酸化を極力抑えることができ、良好な発熱特性を有する発熱成形体を得ることができる。

【0031】本発明は、前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変更することができる。

【0032】本発明は、シート状の発熱成形体の他、立体形状を有する発熱成形体にも適用することができる。

【0033】

【実施例】下記実施例1～4及び比較例1～3のように、発熱成形体を作製し、得られた発熱成形体について、気温25℃、相対湿度50%の空気中において発泡スチロール上で発熱させたときの発熱特性（発熱成形体

の温度)を調べた。これら実施例及び比較例の発熱特性を図1及び図2に示した。

〔実施例1～4〕

＜原料組成物配合＞

被酸化性金属粉末：鉄粉（平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）、15g

繊維状物：パルプ繊維（平均繊維長1.3mm）、2.25g

保水剤：活性炭（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）、7.5g

水：蒸留水、500ml

＜電解液＞

電解質：NaCl

水：蒸留水

電解液濃度：10wt%

＜抄紙条件＞上記原料からなるスラリーを直径170mmのブフナーロータを用いて100メッシュの網の上に堆積させた。

＜脱水条件＞抄紙工程に引き続き、前記ブフナーロータを用いて1分間吸引脱水し、含水率70%の成形体を得た。

* 【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
スラリー 配合 (g)	鉄粉	15						
	活性炭	7.5						
	パルプ	2.25						
	水	25						
	NaCl	0				25		
脱水 条件	吸引脱水	有り						
	押圧力(MPa)	—				1.96		
	温度(℃)	—				25	25	25
	時間(sec)	—				40	90	300
	到達含水率(%)	70				52	51	54
	乾燥 条件	押圧力(MPa)	1.96				—	
温度(℃)		200				—		
時間(sec)		40				—		
到達含水率(%)		2				—		
電解液 添加条件	10%食塩水	40	70	100	120	—		
	噴霧量(重量部)							
発熱成形体含水率(%)		27	38	46	50	52	51	54

【0036】図1に示すように、実施例1～4により得られた発熱成形体は、添加した電解液量によって、電解質含有量、発熱体の含水率を調整することができ、その発熱特性（到達温度、立ち上がり速度）を広範囲にコントロールできることが確認された。また、実施例の発熱成形体は、何れも充分な発熱温度に達することが確認された。これに対し、比較例1～3により得られた発熱成形体は、圧圧力、圧圧時間を変化させても得られる含水率が51～54%であり、実施例に比べて含水率の調整範囲が狭い範囲に制限された。また、図2に示すように、発熱特性も、実施例に比べて立ち上がり速度も遅く、発熱温度も低いものであった。

*＜乾燥条件＞得られた成形体をプレス機によって40秒間、1.96MPaの押圧力で加圧するとともに、加熱して乾燥し、シート状に成形して中間成形体（到達含水率2%）を得た。

＜中間成形体の形態＞得られた中間成形体は、厚みが2.7～2.8mm、坪量が990～1050g/m²であった。

＜電解液添加＞得られた中間成形体を50mm×50mmの寸法に裁断し、中間成形体の重量を100重量部とし、表1に示す含有量、含水率となるように窒素雰囲気下で電解液を噴霧して発熱成形体を得た。

【0034】〔比較例1～3〕実施例1～4の原料組成物にNaClを25g添加して得られた組成物を原料とし、実施例と同様にして抄紙した後、表1に示す脱水条件で脱水し、所定の発熱成形体を作製した。得られた発熱成形体の厚みは、2.8～2.9mm、坪量は2010～2280g/m²であった。

【0035】

【表1】

【0037】

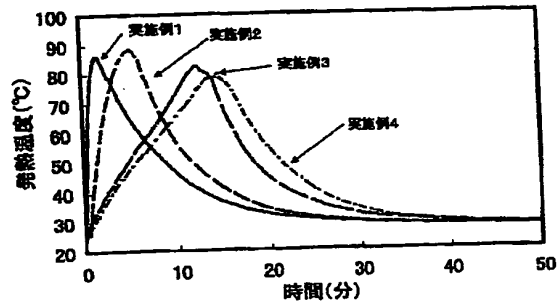
【発明の効果】本発明によれば、発熱成形体に含有させる電解質量及び発熱成形体の含水率を容易に制御することができるとともに製造工程中における被酸化性金属の酸化を極力抑えることができ、良好な発熱特性を有する発熱成形体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

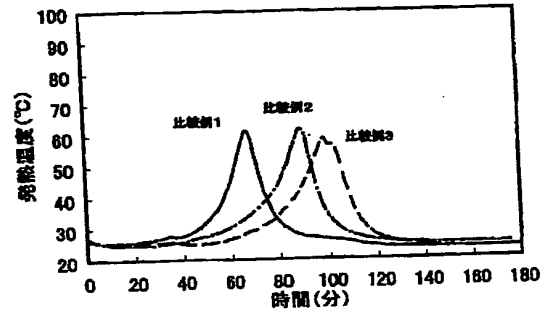
【図1】本発明の実施例により得られた発熱成形体の発熱特性を示す図である。

【図2】比較例により得られた発熱成形体の発熱特性を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 雅隆
 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
 社研究所内

Fターム(参考) 4C099 AA01 CA19 JA04

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第1部門第2区分
 【発行日】平成15年7月2日(2003.7.2)

【公開番号】特開2003-102761(P2003-102761A)
 【公開日】平成15年4月8日(2003.4.8)
 【年通号数】公開特許公報15-1028
 【出願番号】特願2001-304270(P2001-304270)
 【国際特許分類第7版】

A61F 7/08 334

C09K 5/16

【F I】

A61F 7/08 334 X
 334 R

C09K 5/00 J

【手続補正書】

【提出日】平成15年1月24日(2003.1.24)

【補正内容】

【0035】

【手続補正1】

【表1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】このようにして得られた発熱成形体は、例えば、シート状の形態においては、厚さが0.1~10mm、坪量が100~5000g/m²、発熱到達温度が30~150℃の良好な発熱成形体である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】このようにして得られた発熱成形体は、さらに、酸素透過性を有する被覆層で被覆することができる。該被覆層は、その全面に酸素透過性を有していてもよく、部分的に酸素透過性を有していてもよい。該被覆層には酸素透過性を有するものであれば特に制限なく用いることができる。該被覆層は、例えば、紙、不織布、多微孔質膜、微細な孔を設けた樹脂フィルム等を積層して設けることができ、また、合成樹脂塗料やエマルジョン塗料等を発熱成形体に含浸被覆させて設けることもできる。得られた発熱成形体は、使用するまでに酸素と接触するのを避けるため、非酸素透過、非水分透過性の包装袋等に収容されて提供される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
スラリー配合 (g)	炭粉	15						
	活性炭	7.5						
	バルブ	2.25						
	水	500						
	NaCl	0						
脱水条件	吸引脱水	有り						
	押圧力(MPa)	-						
	温度(℃)	-						
	時間(sec)	-						
	到達含水率(%)	70						
乾燥条件	押圧力(MPa)	1.96						
	温度(℃)	200						
	時間(sec)	40						
	到達含水率(%)	2						
	10%食塩水 噴霧量(重量部)	120						
電解液 添加条件	到達含水率(%)	40	70	100	120	-		
	発熱成形体含水率(%)	27	38	46	50	52	51	54